

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-182390  
(43)Date of publication of application : 20.07.1989

(51)Int.CI. C09K 11/54  
// H01J 31/15

(21)Application number : 63-006604 (71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD  
(22)Date of filing : 14.01.1988 (72)Inventor : KIMURA KAZUHIRO  
EN TOSHITERU  
UCHIMURA KATSUNORI

## (54) ZINC OXIDE FLUORESCENT MATERIAL FOR SLOW ELECTRON RAY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide the title self-activation fluorescent material composed of a zinc oxide fluorescent material containing specific amounts of SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc., and capable of minimizing the lowering of fluorescent intensity caused by temperature increase.

**CONSTITUTION:** The objective fluorescent material has a compositional formula of ZnO:Zn.X (X is SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> or P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and containing the component X in an amount of 0.0005W0.03wt.% based on the ZnO:Zn. The fluorescent material having a compositional formula of ZnO:Zn:SiO<sub>2</sub> can be produced by mixing SiO<sub>2</sub> to a ZnO raw material, packing the mixture into a quartz tube, calcining in a weakly reducing atmosphere at 1000°C for 1hr, washing with water and subjecting to the treatment such as sieving.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑪ 公開特許公報 (A)

平1-182390

⑤Int.Cl.  
C 09 K 11/54  
// H 01 J 31/15

識別記号 C P B  
厅内整理番号 7215-4H  
E-6722-5C

⑥公開 平成1年(1989)7月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑦発明の名称 低速電子線用酸化亜鉛蛍光体

⑧特 願 昭63-6604  
⑨出 願 昭63(1988)1月14日

⑩発明者 木村 和宏 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社  
内

⑪発明者 延 俊輝 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社  
内

⑫発明者 内村 勝典 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社  
内

⑬出願人 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100

⑭代理 人 弁理士 豊栖 康弘

## 明細書

## 1. 発明の名称

低速電子線用酸化亜鉛蛍光体

## 2. 特許請求の範囲

組成式が  $ZnO : Zn \cdot X$  で表され、Xが、  
 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $P_2O_5$  のうち少なくとも一種を含み、かつ、蛍光体に含まれるXの含有量は、 $ZnO : Zn$  に対して0.0005～0.03重量%である低速電子線用自己付活酸化亜鉛蛍光体。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は、主として、ビデオ、ステレオ等の家電製品、車のスピードメーター等の表示管に使われている低速電子線用の自己付活酸化亜鉛蛍光体に関するものである。

## 【従来の技術】

低速電子線用の自己付活酸化亜鉛蛍光体は青緑色に発光し、表示管用蛍光体として最も古くから

用いられてきた。しかしながら、この蛍光体は、温度が上昇するにつれて輝度が低下する、いわゆる温度特性が悪い欠点があった。この為、温度が高い場所で使用すると、温度が上昇するに従って発光輝度が低下し、このことが用途を制限した。

即ち、従来の低速電子線用酸化亜鉛蛍光体は、例えば、50～100Vの低速電子線で刺激されると、励起エネルギーの一一部が発光に消費されるが、全ての励起エネルギーが発光に消費されることはなく、発光に消費されない励起エネルギーの一部が、蛍光体を加熱する熱エネルギーに変化する。この為、長時間連続的に刺激を行っていると、蛍光面の温度が60～100℃にも上昇する。蛍光体が温度上昇すると、更に励起エネルギーの熱エネルギーへの変換が促進され、励起エネルギーが発光に消費される割合が減少して、発光輝度が著しく低下する。

例えば、従来の低速電子線用自己付活酸化亜鉛蛍光体は、30℃の発光輝度を100とするとき、

70°Cでは、発光輝度が58%と約半減し、110°Cに於ては、17%と著しく低下する。

## 【本発明の目的】

本発明者等は、従来の低速電子線用自己付活酸化亜鉛蛍光体が有する、好ましくない温度特性を向上することを目的に數々の実験を繰り返した結果、特定の金属酸化物を混合して焼成することによって、低速電子線用自己付活酸化亜鉛蛍光体の温度特性を著しく改善することに成功した。従って、この発明の重要な目的は、温度上界による発光輝度の低下を極めできる低速電子線用自己付活酸化亜鉛蛍光体を提供するにある。

## 【目的を達成する為の手段】

本発明の低速電子線用自己付活酸化亜鉛蛍光体は、温度特性を向上する為に、蛍光体の組成に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ の何れかが含まれている。これ等の含有量は、 $\text{ZnO} : \text{Zn}$ に対して、0.0005~0.03重量%の範囲に調整されている。

12%しか低下しない。

これに対して、従来の自己付活酸化亜鉛蛍光体は、曲線Dで示すように、温度が30°Cから70°Cに高くなると、発光輝度が58%と42%も低下する。即ち、実施例1で得られた本発明の自己付活酸化亜鉛蛍光体( $\text{ZnO} : \text{Zn} \cdot \text{SiO}_2$ )は、30°Cから70°Cに温度上昇した時に、発光輝度が低下する割合が、従来の3分の1以下と極めて少なく、優れた温度特性を実現する。

また、実施例2で試作された、本発明の自己付活酸化亜鉛蛍光体( $\text{ZnO} : \text{Zn} \cdot \text{CeO}_2$ )は、曲線Bで示すように、70°Cに於ける発光輝度が77%、110°Cに於ける発光輝度が42%と優れた特性を示す。

更に、実施例3で試作された酸化亜鉛蛍光体( $\text{ZnO} : \text{Zn} \cdot \text{TiO}_2$ )は、70°Cに於ける発光輝度が87%、110°Cに於ける発光輝度が28%と優れた特性を有する。

本発明の低速電子線用自己付活酸化亜鉛蛍光体

即ち、この発明の蛍光体は、既に焼成された自己付活酸化亜鉛蛍光体、あるいは、焼成されていない酸化亜鉛蛍光体の原料に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ の何れかを混合して焼成し、組成式が「 $\text{ZnO} : \text{Zn} \cdot X$ 」で表される自己付活酸化亜鉛蛍光体としている。この組成式に於て、Xは、混合して焼成された、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ の何れかを、一種あるいは複数種含んでいる。

## 【作用、効果】

本発明の低速電子線用自己付活酸化亜鉛蛍光体の温度特性を第1図に示す。この図から明かなように、この発明の自己付活酸化亜鉛蛍光体は、温度上昇時における発光輝度の低下が著しく減少されている。

例えば、実施例1で試作された本発明の自己付活酸化亜鉛蛍光体( $\text{ZnO} : \text{Zn} \cdot \text{SiO}_2$ )は、曲線Aで示すように、温度70°Cに於ける発光輝度が、30°Cの発光輝度に対して88%と、僅か

は、何れも、第1図に示すように従来の自己付活酸化亜鉛蛍光体を卓越する優れた温度特性を実現している。

本発明の低速電子線用自己付活酸化亜鉛蛍光体が、高温に於いて発光輝度の低下が著しく減少出来る理由は、蛍光体組成に含有されている、微量の $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 等が、温度上昇によって起こる結晶内の熱振動を緩和し、蛍光体励起エネルギーの熱エネルギーへの転換が抑制される結果であると考えられる。

## 【好ましい実施例】

以下、この発明の実施例を詳述する。

## 【実施例1】

$\text{Fe}$ および重金属等の含有量が3ppm以下で、平均粒径が1μである、 $\text{ZnO}$ 原料1kgに、 $\text{SiO}_2$ を0.1g混合する。混合した原料を、石英管に詰め、弱還元雰囲気で焼成する。例えば、体積比で、 $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 95 : 5$ の割合のガスを、1L/mtnの流量で石英管に供給し、1000°C

で1時間焼成する。

この蛍光体は、水洗した後、フルイ等の処理を施し、温度特性を測定した。得られた蛍光体は、組成式が、「 $ZnO: Zn \cdot SiO_2$ 」で表される自己付活酸化亜鉛蛍光体であった。

この蛍光体は、第1図の曲線Aで示すように極めて優れた温度特性を示した。

#### 【実施例2】

Feおよび重金属等の含有量が3ppm以下で、平均粒径が1μである、ZnO原料1kgに $B_2O_3$ を0.01g混合する。

混合した原料を、実施例1と同様にして焼成し、組成式が、「 $ZnO: Zn \cdot B_2O_3$ 」で表される自己付活酸化亜鉛蛍光体であった。

この蛍光体は、第1図の曲線Bで示すように、優れた温度特性を示した。

#### 【実施例3】

ZnO原料1kgに、 $SiO_2$ に代わって、 $TiO_2$ を0.01g混合する以外、実施例1と同様

示した。

ところで、本発明の低速電子線用自己付活酸化亜鉛蛍光体の温度特性は、組成内に含まれる微量の $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $P_2O_5$ 等の含有量と、種類とで特定される。

第2図に $SiO_2$ 含有量に対する温度特性を示す。このグラフは、温度30℃の時の発光輝度を100%として70℃に於ける相対発光輝度を表している。この図から明かなように、 $SiO_2$ が0.005重量%含有されている酸化亜鉛蛍光体は、70℃に於ける相対発光輝度が、 $SiO_2$ が添加されない酸化亜鉛蛍光体に比べて約7%向上し、添加量が増加するに従って温度特性が改善される。

即ち、酸化亜鉛蛍光体に添加される $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $P_2O_5$ 等は、少なすぎると温度特性が改善されず、反対に多すぎると発光輝度が低下する。

従って、蛍光体組成に含まれる、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $P_2O_5$ 等の添加量は、添

にして、組成式が「 $ZnO: Zn \cdot TiO_2$ 」である自己付活酸化亜鉛蛍光体を作製した。

得られた自己付活酸化亜鉛蛍光体は、第1図の曲線Cで示す優れた特性を示した。

#### 【実施例4】

ZnO原料1kgに、 $SiO_2$ に代わって、 $CeO_2$ を0.005g混合する以外、実施例1と同様にして、組成式が「 $ZnO: Zn \cdot CeO_2$ 」である自己付活酸化亜鉛蛍光体を作製した。

得られた自己付活酸化亜鉛蛍光体は、温度70℃に於て、発光輝度が65%と優れた温度特性を示した。

#### 【実施例5】

ZnO原料1kgに、 $SiO_2$ に代わって、 $P_2O_5$ を0.5g混合する以外、実施例1と同様にして、組成式が「 $ZnO: Zn \cdot P_2O_5$ 」である自己付活酸化亜鉛蛍光体を作製した。

得られた自己付活酸化亜鉛蛍光体は、温度70℃に於て、発光輝度が89%と優れた温度特性を

加剤の種類と要求される温度特性および発光輝度とを考慮して、通常、0.0005~0.03重量%、好ましくは、0.001~0.02重量%の範囲に調整される。蛍光体組成に、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $P_2O_5$ 等が複数種含有される場合、添加量は複数種の添加量の和とする。

また、蛍光体組成に含まれる、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $P_2O_5$ の含有量は、添加量が極めて少なくてても、蛍光体原料に添加される $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $P_2O_5$ 等は、焼成工程に於て殆ど焼失することがなく、焼成前の原料に添加されたほとんどの原料が蛍光体組成内に含まれる。

従って、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $P_2O_5$ 等の含有量は、添加量を調整して正確に制御できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

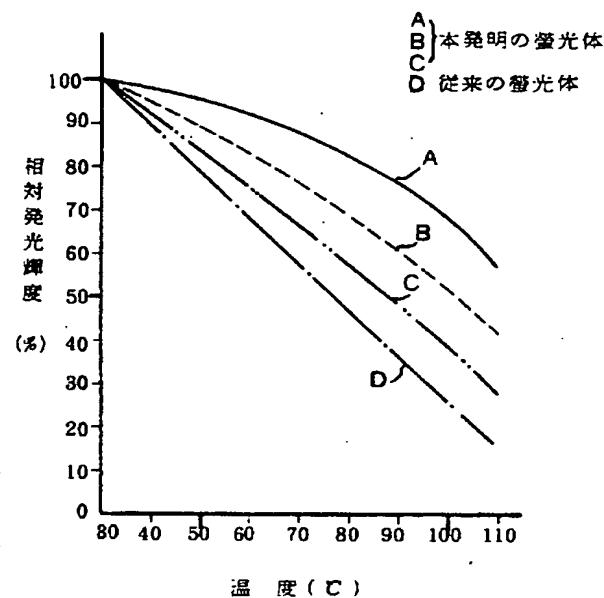
第1図は低速電子線用自己付活酸化亜鉛蛍光体の温度特性を示すグラフ、第2図は70℃におけ

る  $\text{SiO}_2$  の含有量に対する相対輝度を示すグラフ

である。

第一 図

出願人 日亜化学工業株式会社  
代理人 弁理士 霧橋康弘



第二 図

